

J1017 U.S. PTO  
10/044078  
01/10/02

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 19 JUL, 2001

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

<b>30 JAN 2001</b> <small>Reservé à l'INPI</small> REMISE DES PIÈCES DATE <b>30 JAN 2001</b> LIEU N° D'ENREGISTREMENT <b>0101175</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>30 JAN. 2001</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> Yves PARENT KODAK INDUSTRIE Département Brevets CRT - Zone Industrielle 71102 CHALON-SUR-SAONE Cédex	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) 82023			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCEDE POUR LE TRAITEMENT D'UN EFFLUENT PHOTOGRAPHIQUE			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		EASTMAN KODAK COMPANY	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	343 State Street	
	Code postal et ville	ROCHESTER, New York 14650-2201	
Pays		Etats-Unis d'Amérique	
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

<b>30 JAN 2001</b> <small>Reservé à l'INPI</small> REMISE DES PIÈCES DAT <b>69 INPI LYON</b> LIEU N° D'ENREGISTREMENT <b>0101175</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 W / 260899	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		82023	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		PARENT	
Prénom		Yves	
Cabinet ou Société		KODAK INDUSTRIE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 8623	
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle	
	Code postal et ville	71102	CHALON-SUR-SAONE Cédex
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		03 85 99 73 50	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		03 85 99 10 11	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>3 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Yves PARENT - Mandataire n° 422-5/PP.094		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI <b>D. GIRAUD</b>	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08


Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		82023	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0101175	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE POUR LE TRAITEMENT D'UN EFFLUENT PHOTOGRAPHIQUE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>			
EASTMAN KODAK COMPANY			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inv nteurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		MARTIN	
<b>Prénoms</b>		Didier, Jean	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	Département Brevets CRT - Zone Industrielle	
	<b>Code postal et ville</b>	71102	CHALON-SUR-SAONE Cédex
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)		KODAK INDUSTRIE	
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom t qualité du signataire) Chalon, le 29 janvier 2001 Yves PARENT - Mandataire L. 422-5			



## PROCÉDE POUR LE TRAITEMENT D'UN EFFLUENT PHOTOGRAPHIQUE

La présente invention concerne un procédé de traitement d'un effluent photographique aqueux contenant de l'argent sous forme complexée et/ou des thiosulfates et plus particulièrement un procédé pour diminuer la quantité d'eau et de produits chimiques nécessaire au traitement photographique.

L'invention concerne aussi un procédé de traitement photographique d'un produit photographique contenant des halogénures d'argent exposés consommant moins d'eau et moins de produits chimiques.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé pour le traitement d'un bain de stabilisation usé contenant des polluants provenant du bain de fixage ou de blanchiment-fixage.

De nombreux procédés de fabrication ou de transformation produisent des effluents qui, d'une part, ne peuvent pas être évacués directement dans les égouts en raison de leur composition et, d'autre part, contiennent des substances dont la récupération et la réutilisation présenteraient des avantages économiques. On peut citer l'exemple de l'industrie photographique, dans laquelle des films et des papiers photographiques exposés passent dans plusieurs bains de traitement riches en produits chimiques. De tels procédés de traitement des films photographiques sont bien connus (voir par exemple, Chimie et Physique Photographiques ; Pierre Glafkidès, Vol. 2, Chap. XL, pages 947-967).

Pour le traitement de films photographiques, on utilise des révélateurs, mais aussi des fixateurs dont la fonction est de complexer et de faire passer en solution les halogénures d'argent restant dans le produit photographique après développement. Dans le cas des produits pour la photographie en couleurs on utilise aussi des bains de blanchiment, qui peuvent être combinés avec les fixateurs. Les fixateurs comprennent un agent de fixage dont le plus courant est un thiosulfate, ainsi que divers constituants additionnels.

Les produits photographiques sont généralement développés de façon automatique et le plus rapidement possible. Au cours du traitement, le produit photographique passe dans des cuves contenant chacun des bains décrits précédemment. Lors du passage du produit photographique de cuve en cuve, des quantités non négligeables de composés chimiques sont entraînées d'une cuve à l'autre soit par l'intermédiaire du produit photographique, soit par les courroies d'entraînement du produit photographique. Ces composés chimiques s'accumulent dans les bains de traitement dont ils réduisent l'efficacité. La contamination des bains par entraînement de

composés chimiques à partir d'un bain précédent est d'autant plus importante que le traitement des produits photographiques est rapide.

Pour remédier à la diminution de l'efficacité des bains par entraînement de composés chimiques, il est courant d'utiliser une solution de régénération. En pratique, on introduit la solution de régénération dans le bain à régénérer, et on rejette par trop plein un volume équivalent de bain épuisé. Cette méthode génère un volume non négligeable de bains usés qui ne sont plus photographiquement utilisables.

Il est courant de placer des bains de lavage entre chaque bain de traitement. En particulier, après le passage dans un bain de fixage ou de blanchiment-fixage, le film passe dans plusieurs bains de lavage pour éviter une trop forte contamination en composés chimiques tels que des thiosulfates, de l'argent complexé, du fer complexé ou des sulfates. L'inconvénient de ces lavages est d'entraîner une consommation en eau très importante et de produire beaucoup d'effluents qu'il faut traiter en vue de leur recyclage ou de leur rejet.

Plus particulièrement, dans le traitement de papiers ou de films en couleurs, après le bain de fixage ou de blanchiment-fixage, il est d'usage de placer plusieurs bains de lavage avant le bain de stabilisation. Le bain de stabilisation permet de réduire la coloration résiduelle et d'augmenter la stabilité des colorants. Le bain de stabilisation peut contenir un stabilisateur de colorant tel que le formaldéhyde ou un précurseur de formaldéhyde, des agents tannants, des composés de type alkanolamine, des agents biocides (par exemple des dérivés de type chlorométhylisothiazolone ou benzoisothiazolone), etc. Des bains de stabilisation sont décrits dans Research Disclosure, septembre 1996, N°38957, section XX, D.

Cependant, afin de réduire le temps de traitement des produits photographiques dans les «minilabs» (petites unités de traitement photographique automatique et rapide), on essaye de réduire le nombre de bains de lavage. En particulier, on réduit le temps de traitement lorsque le produit photographique, à la sortie du bain de fixage ou de blanchiment-fixage, passe directement dans un bain de stabilisation sans lavage intermédiaire. Des constituants du bain de fixage ou de blanchiment-fixage sont alors entraînés dans le bain de stabilisation. On retrouve ainsi dans le bain de stabilisation des thiosulfates, des sulfates, un complexe argentique de type argentodithiosulfate, un complexe ferrique, etc. Ces composés lorsqu'ils sont présents dans le bain de stabilisation, dégradent celui-ci par formation de précipité, de soufre, etc. Un produit photographique traité dans un tel bain de stabilisation dégradé présente des caractéristiques sensitométriques inacceptables. De plus, la quantité totale de polluants que l'on retrouve dans ces bains de stabilisation usés est généralement supérieure à 10 g/l



alors que les solutions de lavages usées contiennent une concentration en polluant de l'ordre de 1 g/l. Une telle concentration en polluant rend difficile un traitement par les techniques classiques de séparation telles que, par exemple, l'osmose inverse ou l'ultrafiltration.

5           Le brevet EP 655 419 décrit un procédé pour le traitement des effluents photographiques résultant d'une étape de blanchiment ou de fixage, comprenant l'addition d'un polymère formant un complexe métal-polymère avec le métal contenu dans les eaux usées et la séparation de ce complexe métal-polymère des effluents par un filtre à membrane en couche unique ayant une taille de pores comprise entre 0,05 et  
10 10  $\mu\text{m}$ . Le type de membrane utilisée ne permet qu'une discrimination par rapport à la taille de l'espèce chimique à retenir. Les molécules ou particules plus petites que les pores ne sont pas retenues. Cette technique nécessite donc l'utilisation de polymère ayant une masse moléculaire moyenne élevée, comprise entre 50 000 et 500 000, et ne pourrait être mise en œuvre avec des polymères complexant de poids moléculaire moyen inférieur  
15 à 50 000. De plus, le type de membrane utilisée ne permet pas de séparer les sels ionisés multivalents tels que le thiosulfate ce qui rend l'eau issue de ce traitement inutilisable pour un recyclage dans un bain d'un traitement photographique, car l'accumulation du thiosulfate dans les bains photographiques a un effet néfaste sur la qualité sensitométrique des produits photographiques développés.

20           Le brevet FR 2 773 891 décrit un procédé de traitement d'un bain photographique de stabilisation contenant au moins 2 g/l de thiosulfate par un système de nanofiltration. Cependant, lorsqu'on doit traiter des solutions usées contenant plus de 7 g/l de thiosulfates, la nanofiltration nécessite l'application d'une pression moyenne de 30 bars à température ambiante, ce qui entraîne une limitation du rendement en perméat  
25 (exprimé en pourcentage du volume de la solution à traiter) car il faut maintenir dans le perméat un taux de thiosulfate suffisamment bas si l'on veut utiliser ce perméat pour le développement de produit photographiques sans détériorer la sensitométrie des films.

Il est donc souhaitable de disposer d'un procédé de nanofiltration utilisant des pressions plus faibles.

30           Il est aussi souhaitable de disposer d'un procédé de traitement d'un effluent photographique aqueux issu d'un ou plusieurs bains d'un traitement photographique, contenant de l'argent sous forme complexée et/ou des thiosulfates, permettant de recycler l'eau de l'effluent et de le rendre photographiquement réutilisable, même lorsqu'il est fortement chargé en polluant, c'est à dire lorsque la concentration totale en  
35 polluant est supérieure à 10 g/l.

Il est aussi souhaitable de disposer d'un procédé de traitement d'un bain photographique usé contenant des espèces chimiques telles que l'argent sous forme complexée et/ou des thiosulfates, ce procédé devant permettre l'élimination ou la récupération de ces espèces chimiques tout en recyclant dans le bain traité l'eau et les composés organiques initialement présents et nécessaire à l'efficacité du bain.

Compte tenu des problèmes liés à l'utilisation de traitement photographique rapide, il est souhaitable de disposer de systèmes permettant de traiter et recycler le plus complètement possible les effluents issus de bains photographiques, c'est à dire permettant de recycler l'eau.

L'objet de l'invention est de fournir un procédé de traitement d'un effluent photographique aqueux contenant de l'argent sous forme complexée et/ou des thiosulfates permettant de réduire la quantité de composés chimiques rejetée à l'égout et utilisés lors du traitement photographique tout en diminuant le volume d'eau nécessaire au traitement photographique. Ces objets et d'autres sont atteints par le procédé de traitement de la présente invention dans lequel :

- a) on ajoute à l'effluent photographique aqueux au moins un agent susceptible de se combiner avec l'argent et/ou le thiosulfate pour former au moins un composé de poids moléculaire  $M_x$ , et on forme deux phases, liquide et solide,
- b) on ajuste le pH dans un intervalle compris entre 3 et 6,5, et
- c) on traite l'effluent par un système de nanofiltration ayant un seuil de coupure inférieur à  $M_x$ .

Le seuil de coupure correspond à la taille minimale des particules ou molécules que le système de nanofiltration arrête.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir un perméat photographiquement utile, c'est à dire une solution qui peut être réutilisée dans un des bains du traitement photographique soit directement, soit dans la préparation d'un de ces bains, en maintenant les caractéristiques sensitométriques des produits photographiques traités avec ces bains dans les limites de tolérance du procédé photographique.

Le procédé de la présente invention permet de réduire de façon significative le volume d'effluents photographiques puisqu'il permet d'obtenir un perméat qui peut-être directement réutilisé dans un bain du traitement photographique.

Le perméat peut, par exemple, être réutilisé pour compenser l'évaporation des bains de blanchiment, de fixage, de blanchiment-fixage, de stabilisation, ou pour préparer une solution de régénération de ces bains à partir de solution concentrée, ou être réintroduit dans un bain de lavage.

L'agent utile que l'on ajoute à l'effluent photographique doit pouvoir se combiner avec l'argent, qui est sous une forme complexée de type argentodithiosulfate, et/ou le thiosulfate pour former, par exemple, un complexe ou un produit d'addition par formation d'une liaison de type covalente ou électrostatique.

5 Parmi les agents utiles, on peut citer les agents complexants tels que, par exemple, l'acide éthylènediaminetétraacétique, l'acide nitrilotriacétique, l'acide polyacrylique, l'acide polyvinylsulphonique, l'acide poly(iminoacétique), l'acide poly(iminoacétique) ainsi que les sels de ces acides, les polythiourées, les polyéthylèneimines quaternaires et les polyéthylèneimines (PEI).

10 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, l'agent complexant est une polyéthylèneimine et la quantité de polyéthylèneimine ajoutée à l'effluent est d'au moins 1 g/l et de préférence comprise entre 15 et 20 g/l.

Selon un mode de réalisation particulier, on sépare avant l'étape c) les phases liquide et solide, obtenues pendant l'étape a). De préférence, la séparation des phases  
15 liquide et solide, s'effectue après l'étape b) d'ajustement du pH.

Parmi les techniques particulièrement utiles selon l'invention pour séparer les phases liquide et solide on peut citer par exemple la filtration, la décantation ou la centrifugation.

Après l'ajout de l'agent se combinant avec l'argent et/ou le thiosulfate, on peut  
20 éventuellement procéder à une agitation de la solution par des moyens mécaniques ou autres.

Dans un mode particulier de l'invention, après l'ajout de l'agent se combinant avec l'argent et/ou le thiosulfate à l'effluent photographique aqueux, le pH de l'effluent à traiter est ajusté à une valeur comprise entre 4,5 et 5,5.

25 Le système de nanofiltration utilisé selon l'invention est une cellule classique comprenant une ou plusieurs membranes de nanofiltration capable de donner un perméat photographiquement utile. La nanofiltration est une technique basée sur les phénomènes de diffusion et de convection au travers d'une membrane poreuse ayant une taille de pores de l'ordre d'1 nm. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en  
30 solution de l'ordre du nanomètre. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure au seuil de coupure de la membrane ne sont pas retenus par ce type de membrane. Pour la nanofiltration, les seuils de coupure des membranes sont compris entre 200 et 500 Dalton. Les sels ionisés multivalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure au seuil  
35 de coupure de la membrane sont, par contre fortement retenus. La solution qui a

traversée la membrane est appelée filtrat ou perméat et la solution qui est retenue par la membrane est appelée concentrat ou rétentat.

Les membranes de nanofiltration peuvent être inorganiques ou organiques. Les membranes organiques sont des membranes à base d'acétate de cellulose, de  
5 poly(amide/imide), de polysulfone, de polymères acryliques, de polyacrylonitriles ou de polymères fluorés. Les membranes inorganiques sont des membranes céramiques.

Pour être mises en œuvre, les membranes doivent être montées sur des supports appelés modules. On distingue principalement deux types de modules: les modules tubulaires et les modules spirales.

10 Les modules tubulaires sont constitués de modules creux poreux sur lesquels est fixée la membrane semi-perméable. La solution circule à l'intérieur du module. Les modules peuvent être placés soit en série, soit en parallèle.

Les modules spirales comprennent une membrane plane enroulée autour d'un tube perforé et creux destiné à collecter le perméat. Un grillage plastique est placé entre les  
15 membranes pour les espacer et créer des turbulences dans la circulation du fluide. Afin de pouvoir exercer la pression requise sur le liquide à traiter, les rouleaux de membranes sont insérés dans des corps de pression tubulaires avec un système de joints aux extrémités.

On peut aussi utiliser des modules se présentant sous forme de disque ou plaque et  
20 empilés les uns sur les autres.

Selon la présente invention, le système de nanofiltration doit être capable de retenir les polluants contenus dans un bain situé après un bain de fixage ou de blanchiment-fixage. Par exemple, si ce bain est un bain de stabilisation situé directement après le bain de fixage ou de blanchiment-fixage, sans bain de lavage intermédiaire, et si  
25 l'on veut utiliser le perméat dans la préparation d'un nouveau bain de stabilisation, le système de nanofiltration doit pouvoir retenir le thiosulfate et l'argent qui sont présents sous une forme complexée, mais il ne doit pas retenir les composés organiques qui sont initialement présents dans le bain de stabilisation.

Selon l'invention, le système de nanofiltration peut-être utilisé avec des pressions  
30 inférieures à 30 bars, de préférence entre 10 et 20 bars sans affecter l'efficacité du procédé.

Selon un mode de réalisation, le système de nanofiltration comprend plusieurs filtres en série. Avec des filtres de nanofiltration en série, les débits et rendements du système peuvent être améliorées.

35 Des membranes de nanofiltration utiles selon l'invention sont, par exemple, les membranes NF45 FILMTEC®, NF70 FILMTEC®, NF90 FILMTEC®, et NF200.

FILMTEC® commercialisées par DOW Europe Separation Systems®, les membranes DK OSMONICS®, MX OSMONICS® et SV OSMONICS® commercialisées par OSMONICS Inc. Ainsi que les membranes MPS34 SELRO® et MPS44 SELRO® commercialisées par KOCH MEMBRANE SYSTEMS Inc.

5        Au cours de la description qui suit, il sera fait référence au dessin dans lequel la figure 1 représente un mode de réalisation du procédé selon l'invention.

La figure 1 est une représentation schématique d'un procédé de traitement photographique incluant un dispositif pour la mise en œuvre du procédé de l'invention. Comme le montre la figure 1, lors du traitement photographique, un produit  
10    photographique (non représenté sur la figure) est entraîné au moyen d'une bande d'entraînement dans le bain de développement 1, dans le bain de blanchiment-fixage 2, dans le bain de stabilisation 3, suivi de deux bains de stabilisation et/ou lavage 4 et 5. Une solution de régénération 6 du bain de stabilisation est introduite à l'aide d'une pompe 7 à contre-courant dans le bain de lavage 5. Le trop plein 8 du bain 5 est envoyé au  
15    moyen d'une canalisation dans le bain 4. Le trop plein 9 du bain 4 est envoyé au moyen d'une canalisation dans le bain de stabilisation 3. Le trop plein 10 du bain de stabilisation est alors envoyé au moyen d'une canalisation dans une cuve intermédiaire 11 équipée d'une sortie 12 à partir de laquelle les eaux usées seront traitées. Par l'intermédiaire de la vidange 12, la solution 13 peut-être récupérée et traitée par l'ajout d'un agent susceptible  
20    de se combiner avec l'argent et/ou le thiosulfate, par exemple le polyéthylèneimine, pour former un composé de poids moléculaire  $M_x$ , on sépare les phases solide 16 et liquide 17, par exemple au moyen d'une unité de filtration 19, puis le pH de la phase liquide 17 est ajusté dans l'intervalle compris entre 3 et 6,5, de préférence entre 4,5 et 5,5. L'ajustement du pH peut aussi s'effectuer avant la séparation des phases solide 16 et  
25    liquide 17. La phase solide 16 peut-être traitée par les techniques conventionnelles afin de récupérer les métaux (par exemple l'argent) telles que l'électrolyse. La phase liquide 17 est envoyée au moyen d'une pompe 14 dans le système de nanofiltration 15. Après passage à travers le système de nanofiltration 15, on récupère un perméat (P) qui peut être réintroduit dans l'un des bains 1, 2, 3, 4, 5 et/ou 6. Dans un mode préférentiel de  
30    l'invention, le perméat est utilisé pour préparer la solution de régénération 6 ou peut être exclusivement réintroduit dans le bain de stabilisation 3. Le rétentat R en sortie du système de nanofiltration 15 est renvoyé dans la cuve intermédiaire 11.

Lorsqu'ils sont saisonnés, les contenus des bains de fixage 2, stabilisation 3 et stabilisation et/ou lavage 4 et 5, peuvent aussi être transférés dans la cuve intermédiaire  
35    11 au moyen des vannes 18 afin d'être traités.

Selon une variante, le dispositif comprend un seul bain de lavage 4 et la solution de régénération 6 est introduite dans le bain de lavage 4. Selon une autre variante, le dispositif ne comprend pas de bain de lavage, et la solution de régénération 6 est introduite directement dans le bain de stabilisation 3.

5 Ce procédé est particulièrement adapté au traitement des bains de stabilisation utilisés dans les « minilabs » car il permet de recycler l'eau dans le bain de stabilisation sans éliminer les molécules organiques présentes initialement dans le bain de stabilisation tout en récupérant les substances chimiques telles que l'argent complexé, le fer complexé, les thiosulfates et les sulfates. Avantageusement, le procédé de la présente  
10 invention permet de traiter des bains de stabilisation provenant des traitements de papiers photographiques en couleurs, tels que les traitements C-41 FLEXICOLOR® et FLEXICOLOR SM® commercialisés par EASTMAN KODAK, ainsi que des bains de stabilisation provenant des traitements des films photographiques en couleurs, tels que les traitements EKTACOLOR RA4® et EKTACOLOR RA2-SM® commercialisés par  
15 EASTMAN KODAK. Il peut aussi être utilisé dans des procédés de traitement inversible couleur.

Le procédé de l'invention permet de traiter le mélange des bains de stabilisation servant au traitement de papiers et de films photographiques. Par l'utilisation d'un procédé unique pour le traitement des bains de stabilisation, on réduit ainsi les coûts  
20 associés au traitement des effluents ainsi que la complexité de mise en œuvre.

Le traitement des bains de stabilisation de la présente invention peut être facilement intégré dans un minilab car il ne nécessite que des interventions techniques simples de la part de l'opérateur en charge du développement des produits photographiques.

25 L'invention est décrite en détail dans les exemples suivants.

## EXEMPLES

### EXEMPLE 1

Dans cet exemple, on traite un bain de stabilisation usé issu d'un traitement pour  
30 les papiers photographiques couleurs EKTACOLOR RA-2SM® commercialisés par EASTMAN KODAK.

Ce procédé comprend la séquence de traitement suivante :

Développement	25 s à 40°C
Blanchiment-fixage	25 s à 35-41°C
35 Stabilisation	1 mn 30 s à 32°C, et
Séchage	à 60°C.

Le bain de stabilisation utilisé (pH= 6,7) comprend les espèces chimiques dans les concentrations suivantes :

Thiosulfate : 10,93 g/l

Sulfate : 1,49 g/l

5 Fe : 1,58 g/l (sous forme de complexe fer-EDTA).

Ag : 1,40 g/l (sous forme de complexe argentodithiosulfate)

On traite 16 litres du bain de stabilisation utilisé selon le mode opératoire suivant :

On ajoute à la solution à traiter 10 g/l de polyéthylèneimine (fourni par Aldrich, numéro de catalogue 18,197-8) qui est sous forme de solution ayant une teneur de 50% en poids.

- 10 La solution est agitée pendant 15 mn. Le pH est alors égal à 8,5 à la température de 20°C. On ajuste alors le pH à 5 par ajout d'acide acétique (Aldrich, numéro de catalogue 33,882-6). On obtient deux phases, dont l'une se présente sous forme de boues. On sépare les phases liquide et solide au moyen d'un filtre (0,45 µm). Le filtrat est alors traité avec un système de nanofiltration équipé d'une membrane NF45
- 15 FILMTEC® commercialisée par DOW Europe Separation Systems ayant une surface utile de 2,21 m<sup>2</sup> et un seuil de coupure de 200 g/mol. La pression appliquée au système de nanofiltration est de 20 bars. On mesure les concentrations des espèces chimiques dans le perméat en fonction du rendement en perméat (pourcentage de la solution à traiter). Un rendement de 90% en perméat signifie que le perméat récupéré représente
- 20 en volume 90 % du volume initial non traité.

- A titre de comparaison, on a traité directement le bain de stabilisation utilisé, c'est à dire sans pré-traitement de l'effluent par addition de PEI, par le même système de nanofiltration équipé d'une membrane NF45 FILMTEC sous une pression de 20 bars. On mesure les concentrations des espèces chimiques dans le perméat en fonction du
- 25 rendement en perméat.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 1.

**TABLEAU 1**

[Thiosulfate] (ppm)			[Ag] sous forme complexée (ppm)		
Rendement En perméat (%)	Invention (20 bars)	Comparatif (20 bars)	Rendement en perméat (%)	Invention (20 bars)	Comparatif (20 bars)
15	124	141	15	0,55	4,1
30	127	155	28	0,62	5,0
43	145	191	43	0,73	7,1
55	148	235	55	0,83	9,3
65	178	325	65	0,98	13,9
72	192	450	72	1,15	19,5
81	234	1190	81	1,40	55
90	289	2010	86	1,70	111

L'invention permet de maintenir dans le perméat une concentration faible en thiosulfate et en argent complexé même lorsque le rendement en perméat est supérieur à 80 %. Pour l'élimination du thiosulfate et de l'argent, le procédé selon l'invention se

5 montre bien plus efficace que l'utilisation d'un système de nanofiltration seul, c'est à dire sans pré-traitement, pour traiter directement le bain utilisé.

**EXEMPLE 2**

Dans cet exemple, on a répété les expérimentations de l'exemple 1 en fixant la

10 pression appliquée au système de nanofiltration à 10 bars (au lieu des 20 bars de l'exemple 1). L'essai comparatif n'a pu fonctionner correctement à cette pression et il a été nécessaire d'augmenter la pression appliquée au système de nanofiltration à 15 bars. Les résultats sont consignés dans le Tableau 2.



**TABLEAU 2**

[Thiosulfate] (ppm)			[Ag] sous forme complexée (ppm)		
Rendement En perméat (%)	Invention (10 bars)	Comparatif (15 bars)	Rendement en perméat (%)	Invention (10 bars)	Comparatif (15 bars)
6	246	98	6	1,18	7
11	250	98	11	1.23	7.3
35	289	164	26	1.28	8.8
48	345	185	47	1,68	13,8
60	362	440	63	2,19	28,2
71	545	925	69	2,82	50
74	661	1574	74	3,42	81,4
88	1128		88	6,83	

On voit que le rendement maximum en perméat de l'invention (88 %) obtenu avec une nanofiltration sous 10 bars est supérieur au rendement maximum en perméat de l'essai comparatif et ceci bien que la pression de l'essai comparatif soit supérieur (15 bars). Le procédé selon l'invention permet d'abaisser la pression appliquée à un système de nanofiltration à 10 bars alors que l'utilisation d'un système de nanofiltration seul pour traiter un bain usée nécessite une pression minimum de 15 bars (comparatif).

### 10 **EXEMPLE 3**

Dans cet exemple, on traite 15 litres du bain de stabilisation usé de l'exemple 1 selon le mode opératoire suivant :

On ajoute à la solution à traiter 10 g/l de polyéthylèneimine (fourni par Aldrich, numéro de catalogue 18,197-8) qui est sous forme de solution ayant une teneur de 50% en poids.

15 La solution est agitée pendant 1 heure. Le pH est alors égal à 8,5 à la température de 20°C. On ajuste alors le pH à 5 par ajout d'acide acétique (Aldrich, numéro de catalogue 33,882-6). On sépare les phases solide et liquide au moyen d'un filtre (0,45 µm). Le filtrat est alors traité avec un système de nanofiltration équipé d'une membrane NF45 FILMTEC® commercialisée par DOW Europe Separation Systems ayant une surface utile de 2,21 m<sup>2</sup>. L'expérience est effectuée avec des pressions appliquées au système de nanofiltration de 10 et 20 bars. Lorsque le rendement maximum en perméat est atteint, on détermine la concentration des espèces chimiques présentes dans le perméat, le flux (l/h.m<sup>2</sup>) traité par la membrane du système de nanofiltration et la température de travail de la membrane.

A titre de comparatif, on traite 15 litres du bain de stabilisation utilisé de l'exemple 1 selon le mode opératoire suivant :

On ajoute à la solution à traiter 10 g/l de polyéthylèneimine (fourni par Aldrich, numéro de catalogue 18,197-8) qui est sous forme de solution ayant une teneur de 50% en poids.

- 5 La solution est agitée pendant 1 heure. Le pH est alors égal à 8,5 à la température de 20°C. La solution est ensuite traitée directement (pas de filtration et d'ajustement de pH à une valeur égale à 5) par un système de nanofiltration équipé d'une membrane NF45 FILMTEC® commercialisée par DOW Europe Separation Systems ayant une surface utile de 2,21 m<sup>2</sup> et un seuil de coupure de 200 dalton. La pression appliquée au système
- 10 de nanofiltration est de 20 bars. Lorsque le rendement maximum en perméat est atteint, on détermine la concentration des espèces chimiques présentes dans le perméat, le flux (l/h pour 1 m<sup>2</sup> de membrane) traité par la membrane du système de nanofiltration et la température de travail de la membrane.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 3.

15

TABLEAU 3

	Comparatif (20 bars)	Invention (20 bars)	Invention (10 bars)
Rendement maximum en perméat (%)	78	89	88
Flux membranaire (l/h.m <sup>2</sup> )	9,67	65	10,56
Température de travail de la membrane (°C)	45°	30°	37°
[Ag] sous forme complexé dans le perméat (ppm)	91	1,7	6,8
[Fe] sous forme complexé dans le perméat (ppm)	21	3,3	12
[S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] dans le perméat (ppm)	3824	289	1128
[SO <sub>4</sub> ] dans le perméat (ppm)	237	24	91

- On constate que le procédé selon l'invention permet d'améliorer le rendement maximum en perméat même lorsque la pression appliquée à la membrane du système de nanofiltration est abaissée à 10 bars. On constate aussi que le flux membranaire est aussi amélioré. Pour le comparatif, on constate que la température de travail a atteint la limite
- 20 recommandée par le constructeur. Ceci s'explique par le colmatage irréversible de la

membrane, c'est à dire que l'on ne peut plus régénérer la membrane qui devient inutilisable. Les concentrations en espèces chimiques mesurées dans le perméat montrent bien l'efficacité du procédé selon l'invention. Cette expérience montre bien que s'il n'y a pas d'ajustement du pH de la solution (test comparatif) les concentrations en polluant  
5 dans le perméat sont plus élevées.

#### **EXEMPLE 4**

Dans cet exemple, on utilise le perméat de l'invention décrit dans le tableau 1 pour préparer un nouveau bain de stabilisation du traitement EKTACOLOR RA2-SM®. Pour  
10 préparer ce bain, on dilue 17 ml de concentré du bain de stabilisation avec 3 litres de perméat.

On prépare un second bain de stabilisation, en diluant le concentré du bain de stabilisation avec de l'eau selon les mêmes conditions de dilution.

On traite ensuite un papier photographique EKTACOLOR Royal® exposé, avec le  
15 traitement EKTACOLOR RA-2 SM selon la séquence de traitement suivante, le bain de stabilisation étant tel que décrit précédemment :

Ce procédé comprend la séquence de traitement suivante :

	Développement	25 s à 40°C
	Blanchiment-fixage	25 s à 35-41°C
20	Stabilisation	1 mn 30 s à 32°C, et
	Séchage	à 60°C.

Les résultats sensitométriques sont reportés dans le tableau 5 suivant.

TABLEAU 5

Sensitométrie fraîche (exposition neutre)	$\delta D_{\min} = 0$ $\delta \text{ rapidité} = 0$ $\delta D_{\max} = 0$ $\delta \text{ contraste} = 0$
Stabilité image / vieillissement à la lumière du jour (14 jours de conservation, 50 KLUX)	$\Delta(\delta D_{\min})_{\text{bleu}} = +0.01$ $\Delta(\delta D_{\min})_{\text{vert}} = 0$ $\Delta(\delta D_{\min})_{\text{rouge}} = +0.01$
Stabilité image / vieillissement au noir (14 jours à 70°C - 50% humidité relative)	$\Delta(\delta D_{\max})_{\text{bleu}} = +0.1$ $\Delta(\delta D_{\max})_{\text{vert}} = 0$ $\Delta(\delta D_{\max})_{\text{rouge}} = 0$

- 5  $\delta x$  est la différence de la caractéristique sensitométrique  $x$  observée lorsque le papier est traité avec un bain de stabilisation préparé avec de l'eau et lorsque le papier photographique est traité avec un bain de stabilisation préparé à partir du perméat.

$\Delta(\delta x)$  correspond à la différence entre les valeurs de  $\delta x$  après 14 jours de vieillissement dans les conditions précisées dans le tableau ci-dessus.

## REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de traitement d'un effluent photographique aqueux contenant de l'argent sous forme complexée et/ou des thiosulfates dans lequel:
- a) on ajoute à l'effluent photographique aqueux au moins un agent susceptible de se combiner avec l'argent et/ou le thiosulfate pour former au moins un composé de poids moléculaire  $M_x$  et pour former deux phases, liquide et solide,
  - b) on ajuste le pH dans un intervalle compris entre 3 et 6,5, et
  - c) on traite l'effluent par un système de nanofiltration ayant un seuil de coupure inférieur à  $M_x$ .
- 2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel on sépare avant l'étape c) les phases liquide et solide obtenues pendant l'étape a).
- 3 - Procédé selon la revendication 2 dans lequel on sépare les phases liquide et solide par filtration, décantation ou centrifugation.
- 4 - Procédé selon la revendication 1 à 3 dans lequel on ajuste le pH afin qu'il soit compris dans un intervalle de 4,5 à 5,5.
- 5 - Procédé selon les revendications 1 à 4 dans lequel l'agent susceptible de se combiner avec l'argent et/ou le thiosulfate est un agent complexant.
- 6 - Procédé selon les revendications 1 à 5 dans lequel l'agent susceptible de se combiner avec l'argent et/ou le thiosulfate est une polyéthylèneimine.
- 7 - Procédé selon la revendications 6 dans lequel on ajoute une quantité de polyéthylèneimine d'au moins 1 g/l.
- 8 - Procédé selon la revendications 6 dans lequel on ajoute une quantité de polyéthylèneimine comprise entre 15 et 20 g/l.
- 9 - Procédé selon les revendications 1 à 8 dans lequel l'effluent photographique aqueux contenant de l'argent sous forme complexée et/ou des thiosulfates contient les eaux issues d'un bain de stabilisation saisonné placé après un bain de fixage ou blanchiment-fixage.
- 10 - Procédé selon les revendications 1 à 9 dans lequel la pression appliquée au système de nanofiltration est inférieure à 30 bars et de préférence comprise entre 10 et 20 bars.
- 11 - Procédé de traitement photographique d'un produit photographique contenant des halogénures d'argent exposé comprenant :
- le passage du dit produit photographique dans un bain de fixage ou de blanchiment-fixage, suivi d'un passage dans au moins un bain de lavage et/ou un bain de stabilisation, et

- le traitement des eaux usées issues d'au moins un des dits bains selon le procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 précédentes.

1/1

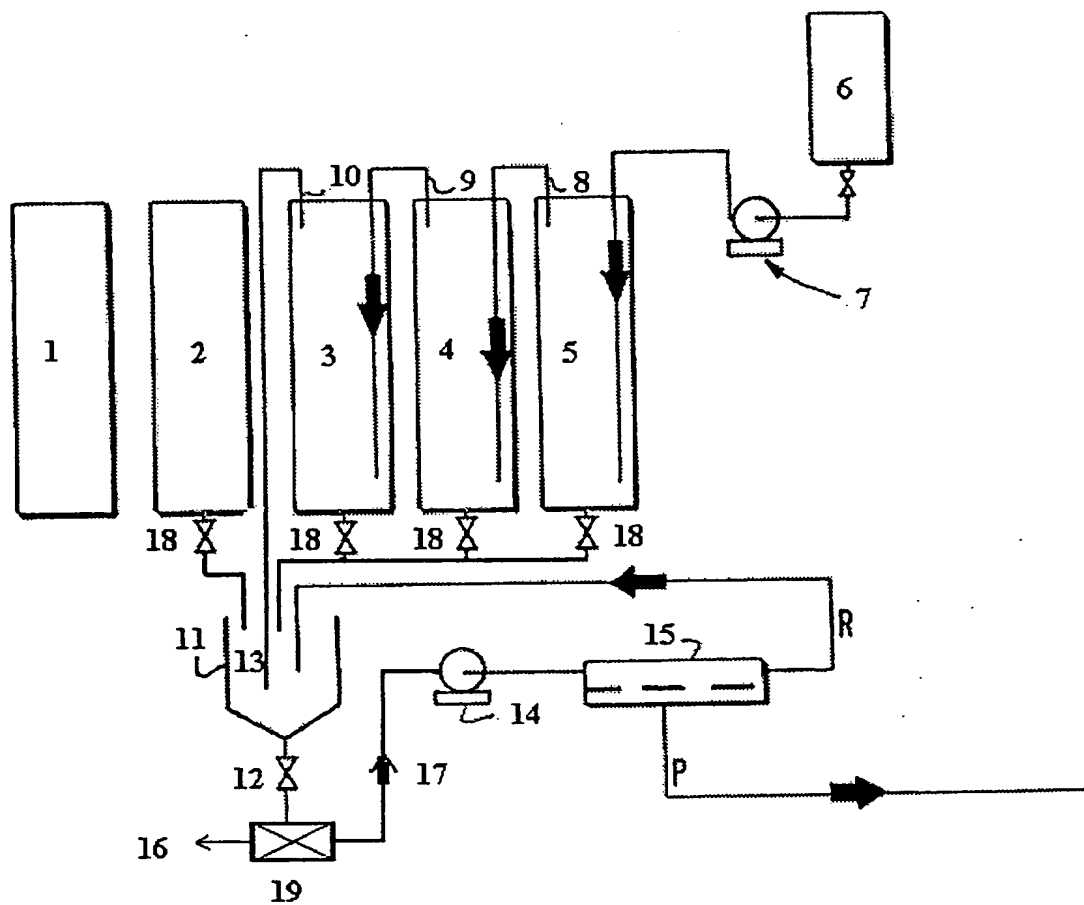


FIG.1

